

法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

水素イオン注入KNbO₃のバルク単結晶の光伝導特性

著者	岩井 陽暉
出版者	法政大学大学院理工学研究科
雑誌名	法政大学大学院紀要．理工学・工学研究科編
巻	59
ページ	1-4
発行年	2018-03-31
URL	http://doi.org/10.15002/00021552

水素イオン注入 KNbO_3 のバルク単結晶の光伝導特性

STUDY ON PHOTOCONDUCTIVE PROPERTIES IN HYDROGEN ION IMPLANTED KNbO_3

岩井 陽暉

Haruki IWAI

指導教員 栗山一男

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

H-ion implantation (peak ion fluence: $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) into KNbO_3 is performed using a 500 keV implanter. Persistent photoconductivity (PPC) in H-ion implanted KNbO_3 bulk single crystals is studied by excitation using light emitting diodes (LEDs) with various wavelengths. RBS measurements show that Nb interstitial as a shallow donor is not recognized in as-implanted samples. The sheet resistance at room temperature decreases from $\sim 10^8 \Omega/\square$ for un-implanted KNbO_3 to $3.99 \times 10^4 \Omega/\square$ for as-implanted one. Temperature dependence of the sheet resistance is investigated. As a result, the sheet resistance decreases with increasing temperature and decreases to $3.99 \times 10^4 \Omega/\square$ at 150°C . Activation energy is calculated from the temperature dependence of resistance. The evaluated activation energy is $-3.0 \times 10^3 \text{ eV}$. It is considered that conductivity is low because the activation energy is large.

Key Words : TKNbO_3 , H-implantation, Ferroelectric material

1. 序論

強誘電体材料の開発では、優れた特性を有しているチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)等の鉛系強誘電体材料が主に使用されているが、有害な鉛が含まれているため、環境への影響が懸念されている。最近、この問題に対処するためにPZTの代替材料として用いることができる高性能な無鉛材料の研究開発が期待されている。その中でニオブ酸カリウム(KNbO_3)は鉛フリー強誘電体材料の一つとして研究が行われている。強誘電体材料の用途として強誘電体メモリ(FerAM)がある。FerAMは、不揮発性メモリの一つで高集積、高速駆動、高耐久性低消費電力の点において優れていることから研究が盛んに行われている。FerAMの中でも強誘電体ゲート電界効果トランジスタを用いるタイプは、強誘電体の表面伝導を使用する[1, 2]。また、 KNbO_3 は優れた圧電性を有している。圧電性とは物質に応力を加えたときには電気分極を生じ、反対にその物質に電界を印加したときにはひずみを生じる性質である。このような性質を有する材料の応用としては、医用超音波診断装置、ソナーやブザーなど多岐にわたる。

2. 試料作成方法

筆者の所属する研究室では、未注入の ZnO の水素イオン注入によって抵抗率が低下[3]し、それと同様に KNbO_3 も ZnO と同じ酸化化合物であることから KNbO_3 に水素イ

オン注入を行うことで欠陥を誘起し、低抵抗化させたことを報告[4]した。本研究では van der Pauw 法から抵抗率の温度依存性ラザフォード後方散乱(RBS)測定、光吸収測定及び永続光伝導(PPC)による光学的特性の評価を行った。本研究においては室温で安定な斜方晶の温度範囲($-10^\circ\text{C} \sim 225^\circ\text{C}$)で実験を行った。格子定数は室温において、 $a=5.695 \text{ \AA}$, $b=5.721 \text{ \AA}$, $c=3.974 \text{ \AA}$ である[4]。

Transport of Ions in Matter (TRIM)シミュレーションに基づき、注入量は $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、注入エネルギーは 500 keV で KNbO_3 基板への水素イオン注入を行った。イオン注入は法政大学イオンビーム工学研究所のタンデム型高エネルギーイオン注入装置を用いた。

3. 結果・考察

注入前後で光吸収測定を行った。励起光はハロゲンランプを使用し、測定温度は室温である。未注入の KNbO_3 の光吸収測定の結果を図1に示す。390 nm 付近に吸収端が観測された。したがって KNbO_3 のバンドギャップは約 3.17 eV であると考えられる。また、水素イオン注入 KNbO_3 の光吸収測定の結果を図2に示す。390 nm (3.17 eV) 付近に吸収端観測された。水素イオン注入によるバンドギャップの大きな変化は得られなかった。光吸収測定の結果では水素イオン注入の前後で変化は見られなかった。これは水素イオンが試料の厚さに対してかなり浅い範囲(注入ピーク: 3650 nm)までしか注入されておらず、吸光度に変化をもた

らすほどの格子欠陥を水素イオンで与えることができなかったためと考えられる。

通常の半導体材料に光照射を行うとキャリア濃度が平衡状態より増加し、電流値の増加(光電流)も観測される。また、光照射が中断されるとキャリア濃度が熱平衡状態の値に戻り、電流値が元の値へと戻る[5]。しかし、永続光伝導 (PPC: Persistent Photoconductivity) 現象が生じる場合、半導体材料に光照射を行い観測される光電流が光を遮断した後も電流が持続する。この現象を確認するため PPC 測定を行った。測定は室温で行い、印加電圧は 2 V、LED の照射時間は 1 分とした。照射する LED は紫外: 365 nm, 3.40 eV、青: 470 nm, 2.64 eV、であり、照射を電流が飽和するまでを行い LED を OFF にし電流値が下がり一定になるまで測定した。その測定結果を図 3、4 に示す。図に示すように電流値が飽和し各種 LED を OFF にした直後に電流値が継続する永続光伝導現象が確認された。

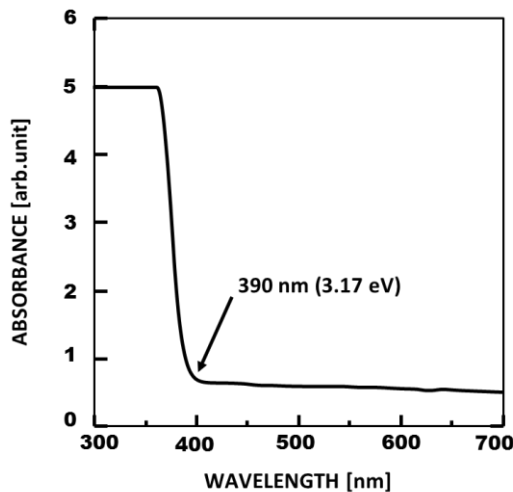


図 1 未注入 KNbO₃ の光吸収測定結果

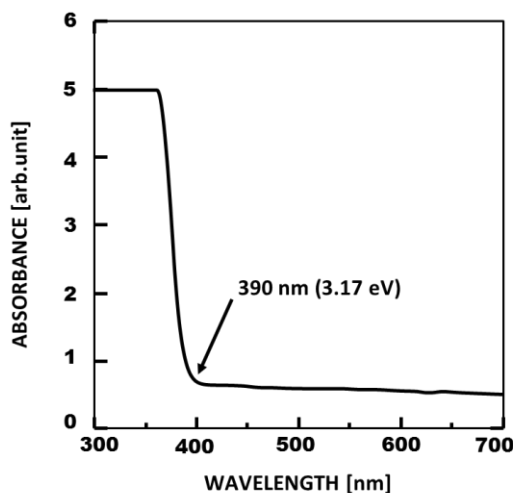


図 2 水素イオン注入 KNbO₃ の光吸収測定結果

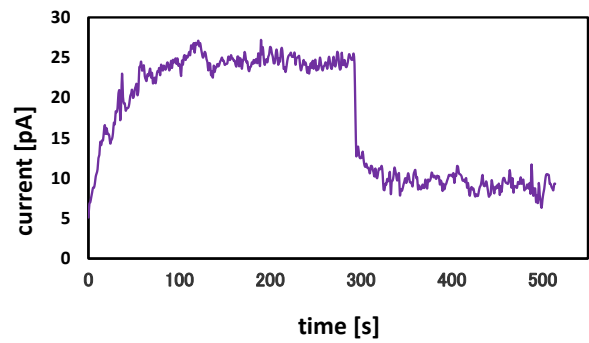


図 3 水素イオン注入 KNbO₃ の PPC 測定(紫外 LED)

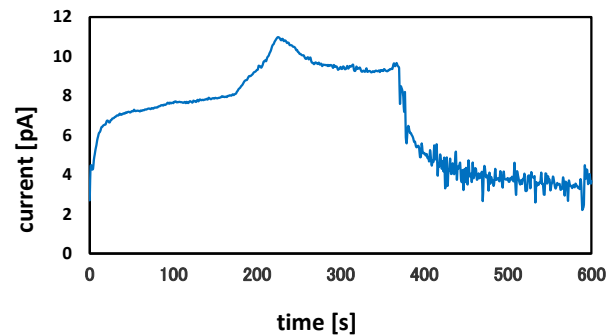


図 4 水素イオン注入 KNbO₃ の PPC 測定(青色 LED)

水素イオン注入 KNbO₃ の β (減衰係数)と τ (減衰時間)の算出を以下に示す近似式 [6]によって PPC 減衰曲線のカーブフィッティングを行った。

$$I_{ppc}(t) \approx I_{ppc}(0) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right), (\beta < 1) \quad (1)$$

ここで、各 LED を OFF したときを $t=0$ s とする。各 LED において算出したパラメータ (減衰時間 β 、減衰係数 τ) を示す。図 5、6 に各種 LED におけるフィッティングを示す。紫外 LED の減衰時間、減衰係数はそれぞれ 0.11、200 [s] であった。青色 LED の減衰時間、減衰係数はそれぞれ 0.3、300 s であった。LED の波長が短波長になると共に減衰時間は短くなっていることから、PPC の起源は照射する光の波長が短くなると共に減少すると考えられる。

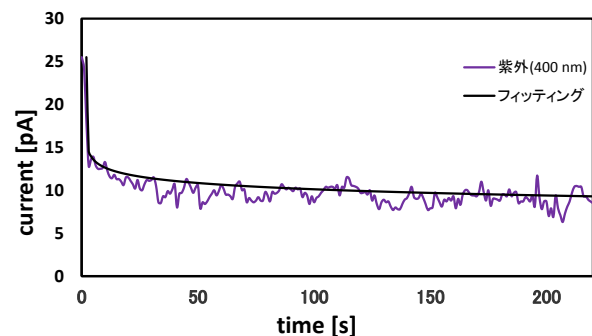


図 5 図 3 のカーブフィッティング

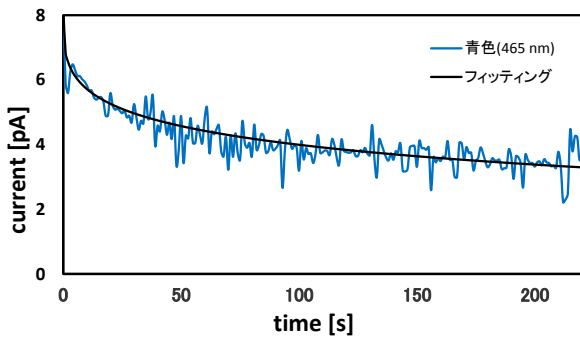


図 6 図 4 のカーブフィッティング

未照射および水素イオン注入を行った KNbO_3 の He^+ イオンビームを用いた RBS 測定によるアライン・ランダムスペクトルの結果を図 7 に示す。縦軸は後方散乱された He^+ イオンのカウント量を示し、下の横軸はエネルギーを示している。図 7 において得られたアライン・ランダムスペクトルは、入射イオンを c 軸方向に入射させたものである。

アライン・ランダムスペクトルにより、410 ch 付近に Nb 原子に起因するピークの立ち上がり、320 ch 付近に K 原子に起因したピークの立ち上がり、170 ch 付近に O 原子に起因するピークの立ち上がりが観測された。アラインスペクトルのカウント量が徐々に上昇しているのは He^+ イオンが奥深くに侵入すればするほどチャネリングが起こる確率が上昇するためである。得られたスペクトルから、表面直下 40 ch の幅で最小収量 χ_{\min} を算出した。 χ_{\min} は次の式より算出した。

$$\chi_{\min} = \frac{\text{aligned yield}}{\text{random yield}} \quad (2)$$

未照射および水素イオン注入を行った KNbO_3 の χ_{\min} はそれぞれ 2.26 %、2.01 %であった。

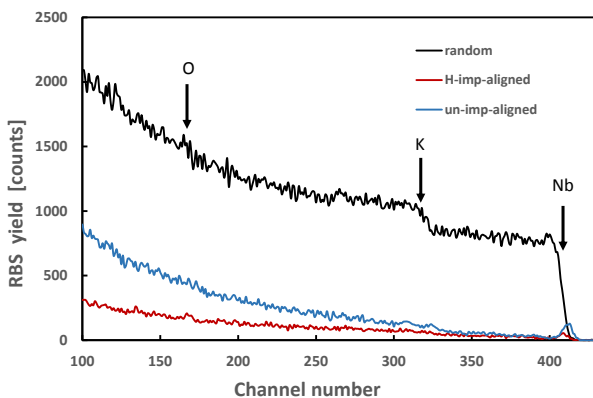


図 7 水素イオン注入 KNbO_3 のアライン・ランダムスペクトル

図 8 に未注入および水素イオン注入 KNbO_3 のチャネリングディップ測定の結果を示す。チャネリングディップカーブとは、試料のチャネリング軸を中心に±数度角度を振ってビームを入射したとき、得られるカーブである。チャネリングディップ測定は表面から 60～180 nm の領域で評価を行った。チャネリングの半値幅 $\phi_{1/2}$ とは、ディップカーブで強度が 50 % のところの角度幅である。

得られたスペクトルから半値角を求めると未注入で 1.0° 、注入後で 0.9° と算出された。半値角の値から水素イオン注入によるニオブ原子の変位は存在しないことがわかった。

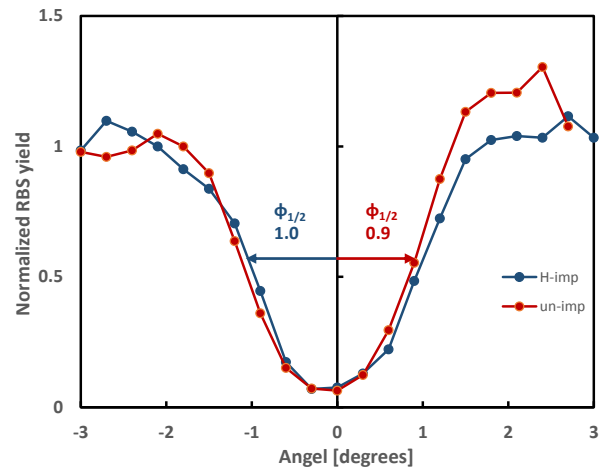


図 8 水素イオン注入 KNbO_3 のチャネリング

未注入、水素イオン注入 KNbO_3 の電気伝導特性を van der Pauw 法によるシート抵抗測定を行った。電極の蒸着はイオンビーム工学研究所の電子ビーム蒸着器を用いてチタン、金を蒸着し、厚さをそれぞれ 20 nm、200 nm とした。測定は室温で行った。RABDC、RADBC の測定ともに電流を $-15 \sim +15 \mu\text{A}$ 流し、そのときの電圧を測定した。未注入の KNbO_3 のシート抵抗は試料が強誘電体であり抵抗がとて高く測定できなかったため、 $10^8 \Omega/\square$ 以上であると考えられる。それに対し、水素イオン注入によって $3.99 \times 10^4 \Omega/\square$ となり、3 桁以上低下したことから、水素イオン注入による誘起欠陥の存在が考えられる。

比抵抗の温度依存性について調べるため、 KNbO_3 基板の温度を 50°C 、 100°C 、 120°C 、 150°C まで変化させて比抵抗測定を行った。その結果を図 9、表 1 に示す。図 10 に横軸を $1/T$ で、縦軸を $1/(\Omega/\square)$ でプロットしたグラフを示す。温度が上昇するにつれてシート抵抗が低下していることがわかる。 KNbO_3 の特性として、 200°C を超えると結晶構造が変化するため上限を 150°C までとした。

表 1 水素イオン注入 KNbO₃ の温度とシート抵抗の関係

温度(°C)	シート抵抗 [Ω/\square]
25	3.99×10^4
50	3.24×10^4
100	9.43×10^3
120	7.74×10^3
150	6.28×10^3

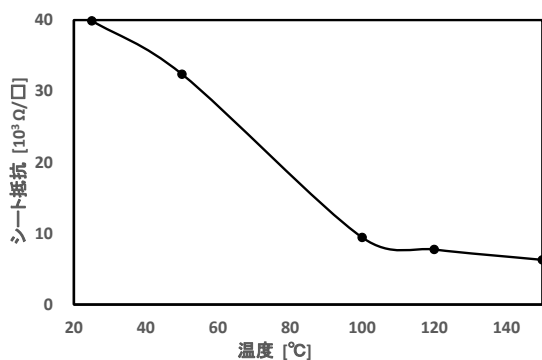


図 9 水素イオン注入 KNbO₃ のシート抵抗の温度依存性

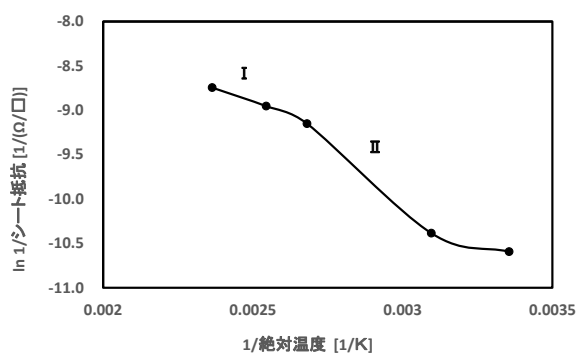


図 10 水素イオン注入 KNbO₃ の 1/絶対温度 対 1/シート抵抗プロット

図 10 の I 及び II の領域の傾きから活性化エネルギーを算出した。電気抵抗率 ρ は(1)式のような比例関係にある。それを(2)式のように近似した。大きな活性化エネルギーであることから、電気伝導度は小さいと考えられる。

$$\rho \propto e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3)$$

$$\frac{1}{R} \propto e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (4)$$

$$\text{I : } E_{a1} = -1.2 \times 10^3 \text{ [eV]}$$

$$\text{II : } E_{a2} = -3.0 \times 10^3 \text{ [eV]}$$

4. 結論

KNbO₃ への水素イオン注入を行い、光吸収測定をした結果、イオン注入によるバンドギャップ($E_g = 3.17 \text{ eV}$)の変化は見られなかった。これは水素イオンが試料の厚さに対してかなり浅い範囲までにしか注入されていないため、吸光度に変化をもたらすほどの格子欠陥を水素イオンの注入で与えることができなかったためと考えられる。永続光伝導の結果より LED を照射し電流値が飽和したあと LED を OFF にした直後に電流値が継続する PPC(Persistent Photoconductivity)現象が各種 LED(紫外、青)において観測された。その結果波長が長い LED を照射したときほど LED を OFF にしてからの電流値の持続率が高いことがわかった。PPC の起源は照射する光の波長が短くなるとともに減少すると考えられる。He⁺ビームを用いた RBS 測定の結果から、Nb 原子変位の存在は認められなかった。したがって低抵抗化の原因は格子間のニオブによる浅いドナーによるものではないと考えられる。シート抵抗測定の結果より、KNbO₃ に水素イオン注入することによって未注入のときと比べてシート抵抗が 3 桁以上低下したことから誘起欠陥の存在が考えられる。また、温度を変化させてシート抵抗測定を行ったところ温度を上昇させるほど低抵抗化することがわかった。

謝辞: 学部 3 年から修士 2 年まで約 4 年間にわたりご指導を頂いた法政大学理工学研究科電気電子工学専攻 栗山一男教授に深く感謝いたします。実験手法や多くのアドバイスなどご指導頂きましたイオンビーム工学研究所の西村智朗教授に感謝いたします。最後に、研究生活を共に過ごしご協力を頂いた電気電子工学専攻の栗山研究室の皆様へ感謝いたします。

参考文献

- [1] G. Hirooka, M. Noda and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 2190 (2004).
- [2] B. Y. Lee, T. Minami, T. Kanashima and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 8608 (2006).
- [3] T. Kaida, K. Kushida, T. Ida, K. Kuriyama, K. Kushida and A. Kinomura, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B332, 15 (2014).
- [4] JCPS 32-0822.
- [5] 集積回路のための半導体工学、宇佐美晶、工業調査会 (1992).
- [6] T. Thio, J. W. Bennrtt, D. J. Chadi, R. A. Linke, P. Becla, J. Cryst. Grow. 159, 345 (1996).